

~~12~~ A03



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 15 857 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 15 857.8  
㉑ Anmeldetag: 17. 5. 90  
㉒ Offenlegungstag: 21. 11. 91

Int. Cl.<sup>5</sup>:

**C 01 B 33/20**

C 01 B 33/24

C 01 B 33/26

// C09K 7/00, C02F

1/00

DE 40 15 857 A 1

㉗ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:  
Liesenfeld, Britta, 5650 Solingen, DE; Dolhaine,  
Hans, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Müller, Heinz, 4019  
Monheim, DE; Herold, Claus-Peter, Dr., 4020  
Mettmann, DE; Tapavicza, Stephan von, Dr., 4006  
Erkrath, DE; Wüst, Willi, Dr., 4030 Ratingen, DE;  
Wollmann, Josef, 5120 Herzogenrath, DE

㉙ Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Schichtsilikaten (II)

㉚ Beschrieben wird ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Schichtsilikaten vom Smectit-Typ durch hydrothermale Druckbehandlung von Gemischen und/oder Copräzipitaten der Schichtsilikat-bildenden Komponenten in Gegenwart eines Überschusses an Wasser und an freien Basen. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man in die hydrothermale Reaktionsstufe eine Reaktionsmischung einbringt, deren Basenüberschuß wenigstens anteilsweise durch abtreibbare organische Aminverbindungen ausgebildet ist, daß man die gebildete mineralische Feststoffphase vom wäßrig-basischen Anteil des Reaktionsgemisches befreit und erforderlichenfalls Restanteile der organischen Aminverbindungen aus der Feststoffphase austreibt. Die organischen Aminverbindungen sind bevorzugt primäre, sekundäre und/oder insbesondere tertiäre Amine mit beschränkter Kohlenstoffzahl. Bevorzugt ist weiterhin, mit wenigstens überwiegend oxidischen und/oder hydroxidischen Reaktanten zu arbeiten, so daß das Reaktionsgemisch von nicht-flüchtigen Fremdbestandteilen im wesentlichen frei ist.

DE 40 15 857 A 1

Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Syntheseverfahren zur Herstellung wasserquellbarer Smectit-Tone und beschreibt insbesondere eine Möglichkeit in einfacher Weise der Schwierigkeiten Herr zu werden, die bei der Herstellung hochquellfähiger Hectorite, Saponite und/oder Saponit-Hectorit-Hybride auftreten.

Die Synthese von Schichtsilikaten, insbesondere von Hectoriten, ist in der Literatur vielfach beschrieben worden (H. Strese und U. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 247 (1941) 65–95; W. I. Grandquist und S. S. Pollack in "Clays and Clay Minerals" Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ. 8 (1960) 150–169; DE-AS 16 67 502). Eine jüngere Literaturstelle beschäftigt sich ausführlich mit den heute vorliegenden Erkenntnissen zur Struktur, Genese und Herstellung von Hectorit, vgl. hierzu Karl-Heinz Bergk et al. Chem. Techn. 41. Jg., Heft 6, 245–251.

Hoch quellfähige Schichtsilikate des Typs Smectit (insbesondere Hectorite, Saponite und/oder Saponit-Hectorit-Hybride) finden breite Anwendung z. B. in den Bereichen Kosmetik, Lacke, Farben, Abwasseraufbereitung und Spülflüssigkeiten. Bei fast allen Anwendungen nutzt man das ausgeprägte Quellvermögen der Vertreter dieser Verbindungsklasse in Wasser aus. Dem Einsatz natürlich vorkommender Materialien der hier betroffenen Art steht oft deren eingeschränkte Reinheit entgegen, so daß der Synthese entsprechender Materialien mit vorbestimmbaren Stoffeigenschaften hohe Bedeutung zukommt. Für die Praxis ist in diesem Zusammenhang die Hydrothermal-Synthese bei hohen Temperaturen von überragender Bedeutung. Einzelheiten zur Synthese finden sich insbesondere in der zuletzt genannten Literaturstelle Karl-Heinz Bergk et al., vgl. hier insbesondere die Fließschemen aus den Bildern 3 und 4 auf der Seite 247 a. a. O.

Ein großtechnisch bedeutungsvolles Anwendungsgebiet hoch quellfähiger synthetischer Schichtsilikate der hier betroffenen Art ist deren Verwendung als Mittel zum Viskositätsaufbau in wäßrigen Bohrspül- und Bohrlochbehandlungsmitteln bei der Exploration und Erschließung von Lagerstätten von beispielsweise Erdöl und Erdgas, aber auch beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Aus der einschlägigen Literatur ist hier insbesondere die EP-A 2 60 538 zu nennen. Geschildert wird hier die Verwendung von ausgewählten synthetischen quellfähigen Schichtsilikaten des Hectorit- und/oder Saponit-Typs für solche wasserbasierten Bohrspülsysteme. Die zuletzt genannte Literaturstelle beschreibt in ihrem Beispiel 1 ein typisches Verfahren zur Herstellung der dort zu verwendenden synthetischen Schichtsilikate vom Hectorit-Typ. Aus Magnesiumsulfat, Natronlauge, Natriumsilikatlösung und Lithiumcarbonat wird eine wäßrige Suspension hergestellt, die dann etwa 4 Stunden bei 180°C im Rührautoklaven zur Umsetzung gebracht wird. Das entstandene Produkt muß dann von der Mutterlauge abfiltriert und der dabei gewonnene Filterkuchen mit entionisiertem Wasser gewaschen werden, bevor die Trocknung des Materials erfolgt. Diese entscheidenden Schritte des Filtrierens eines primär gebildeten Hectorit-Slurries mit nachfolgendem Waschen der abgetrennten Feststoffphase sind auch integrale Bestandteile der in den Fließbildern 3 und 4 aus der zitierten Literaturstelle Karl-Heinz Bergk et al. a. a. O. Seite 247 gezeigten Verfahren. Notwendig ist

2  
dieses Filtrieren und Waschen zur Abtrennung von Fremdbestandteilen, die über die eingesetzten Reaktanten und/oder Reaktionshilfsmittel in das Reaktionsrohgemisch eingeschleppt worden sind. In der Regel handelt es sich hierbei um wasserlösliche Salze wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumchlorid sowie um den im Rahmen der Hydrothermalsynthese eingesetzten Überschuß an freiem Alkali.

Dieser scheinbar einfache Schritt der Abtrennung der gelösten Salze enthaltenden wäßrigen Phase und das nachfolgende Waschen des synthetischen Smectit-Tons bringen für das praktische Verfahren beträchtliche Schwierigkeiten. Sofort verständlich wird das aus folgendem: Das gebildete hoch quellfähige Schichtsilikat hält wenigstens Anteile der wäßrigen Reaktionsphase hartnäckig fest und fordert besondere Intensität für die nachfolgende Reinigung durch eine Wasserwäsche. Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens wird durch die hier genannten Aufarbeitungsschritte über Gebühr belastet. Hier setzt die Aufgabe der Erfindung an.

Die Erfindung hat sich zur Aufgabe gemacht, das an sich bekannte Verfahren zur Herstellung synthetischer und insbesondere hoch quellfähiger Smectit-Tone derart auszugestalten, daß eine Reinigung des Reaktionsrohproduktes durch Filtration und nachfolgende Wäsche nicht mehr die bisher bekannten Schwierigkeiten bereitet. Die Erfindung will es in einer besonderen Ausführungsform ermöglichen, hochreine Smectit-Tone vorgegebener Struktur und Quellfähigkeit durch einfaches Auftrocknen des in der hydrothermalen Umsetzung primär anfallenden Reaktionsrohproduktes zugänglich zu machen, ohne daß eine intensive Wäsche des Reaktionsrohproduktes nötig wäre.

Zur technischen Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung zwei Hauptelemente vor: Die Ausbildung des basischen Milieus für die hydrothermale Umsetzung, das als Reaktionshilfe über die vom Smectit-Ton stöchiometrisch benötigte Alkalihydroxid-Menge hinaus in die Umsetzung eingebracht wird, wird unter Mitverwendung bestimmt ausgewählter Basen gewährleistet. In einer bevorzugten Ausführungsform soll weiterhin das Reaktantengemisch für die hydrothermale Schichtsilikatbildende Reaktion frei oder praktisch frei von solchen Bestandteilen sein, die im Rahmen der Umsetzung nichtflüchtige Reaktionsbeiprodukte, insbesondere entsprechende Salze, bilden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Schichtsilikaten vom Smectit-Typ durch hydrothermale Druckbehandlung von Gemischen und/oder Copräzipitaten der Schichtsilikatbildenden Komponenten in Gegenwart eines Überschusses an Wasser und freier Basen. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man in die hydrothermale Reaktionsstufe eine Reaktionsmischung einbringt, deren Basenüberschuß wenigstens anteilsweise und dabei vorzugsweise wenigstens überwiegend durch abtreibbare organische Aminverbindungen ausgebildet ist, daß man die gebildete mineralische Feststoffphase vom wäßrig-basischen Anteil des Reaktionsgemisches befreit und erforderlichenfalls Restanteile der organischen Aminverbindungen aus der Feststoffphase austreibt.

Die erfindungsgemäß verwendeten abtreibbaren Basen sind insbesondere hinreichend flüchtige organische Aminverbindungen. Dabei sind hier primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine und insbesondere entsprechende aliphatische Amine die bevorzugten Reaktionshilfsmittel. Die zuletzt genannten tertiären Amine kön-

nen besonders geeignete Hilfsmittel zur Einstellung des basischen Reaktionsmilieus sein. Erfindungsgemäß werden dabei insbesondere Amine mit so hinreichender Flüchtigkeit eingesetzt, daß ihre Abtrennung vom Reaktionsrohprodukt über die Gasphase zusammen mit dem wäßrigen Reaktionsmedium und/oder getrennt hiervon ohne besondere Schwierigkeiten möglich ist. Entsprechende Amine enthalten beispielsweise bis zu etwa 20 C-Atome, vorzugsweise bis zu etwa 15 C-Atome im Molekül. Aminen mit bis zu etwa 10 C-Atomen im Molekül kann besondere Bedeutung zukommen. Niedere aliphatische Amine mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns besondere Bedeutung zu. Niedere tertiäre aliphatische Amine mit beispielsweise 2 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten sind bevorzugte Hilfsmittel im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns.

In einer wichtigen Ausführungsform wird dabei mit wenigstens überwiegend oxidische und/oder hydroxidische Reaktanten enthaltenden Reaktionsmischungen als Ausgangsmaterial für die hydrothermale Umsetzung gearbeitet. Diese Einsatzgemische sind von nicht-flüchtigen Fremdbestandteilen im wesentlichen frei und enthalten als flüchtige Mischungskomponenten das für die Hydrothermalsynthese benötigte Wasser sowie die flüchtigen Basen zur Einstellung des basischen Reaktionsmilieus.

Hoch quellfähige Smectit-Tone der erfindungsgemäß betroffenen Art enthalten in ihrem Schichtgitter als Alkalimetallkomponenten Natrium und gegebenenfalls höchstens etwa mengengleiche Anteile an Lithium, die in oxidischer Form eingebunden sind. Bei der heute üblichen Synthese solcher Schichtsilikate, wie sie beispielsweise in der eingangs zitierten EP-A 2 60 538 beschrieben ist, wird das Natriumhydroxid im Überschuß eingesetzt. Notwendig ist das aus zwei Gründen: Werden im Rahmen der Schichtsilikat-Synthese Salze — beispielsweise von der Art des Magnesiumchlorids und/oder Lithiumcarbonats — eingebracht, werden den Säurekomponenten dieser Salze äquivalente Mengen an Natriumhydroxid benötigt, um die wasserlöslichen und abschließend vom gebildeten Schichtsilikat abzutrennenden entsprechenden Neutralsalze zu bilden. Zum anderen soll durch die Einstellung des im Überschuß vorliegenden Natriumhydroxids während der Synthesestufe das basische Milieu des Reaktionsgemisches und damit die Bildung eines hoch quellfähigen Schichtsilikat-Tons mit ausgeprägter Kristallstruktur gewährleistet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren schlägt demgegenüber einen neuartigen Weg vor: Der im angegebenen Sinne benötigte Basenüberschuß des Reaktionsansatzes soll nicht wie bisher durch Natriumhydroxid sondern durch die Mitverwendung ausgewählter organischer Aminverbindungen ausgebildet werden, wie sie zuvor definiert worden sind. Hierdurch wird ein eigenständiger und bisher nicht bekannter Ablauf der Synthese zugänglich:

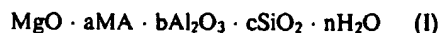
Im Rahmen der an sich bekannten Bedingungen der Hydrothermalsynthese bildet sich als primäres Reaktionsprodukt ein hoch kristallines Schichtsilikatmaterial, das jedoch zunächst in der wäßrigen Reaktionsphase nur beschränkte Quellfähigkeit besitzt. In der Regel fallen also im Verfahren der Erfindung als primäre Reaktionsprodukte Suspensionen eines nicht oder nur wenig gequollenen feinteiligen Schichtsilikats der angestrebten Summenformel an, das durch einfache Trennoperationen, insbesondere durch Filtrieren, von der begleitenden Flüssigphase abgetrennt und gewünschtenfalls auch

weiterführenden Reinigungsoperationen, insbesondere einer Wasserwäsche unterzogen werden kann. Das derart isolierte und gereinigte Schichtsilikat zeigt in der Analyse das Vorliegen von Stickstoff an, wobei allerdings die gebundenen Basenmengen in der Regel sehr gering sind. Durch eine geeignete Nachbehandlung, bevorzugt eine wäßrig-thermische Behandlung, können diese geringen gebundenen Anteile der bei der Synthese mitverwendeten basischen Aminverbindungen ausgetrieben werden. Im Ausmaße des Abtreibens der Aminverbindungen wandelt sich das Quellvermögen des gebildeten Schichtsilikats um, es entsteht letztlich das gewünschte hoch quellfähige mineralische Material. Zur Erleichterung des Abtreibens der basischen Aminverbindungen kann die Mitverwendung sehr beschränkter Mengen freien Alkalihydroxids und insbesondere von Natriumhydroxid vorteilhaft sein. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht dementsprechend in einer bevorzugten Ausführungsform vor, daß man eine primär gebildete mineralische Feststoffphase begrenzter Quellfähigkeit durch Phasentrennung, insbesondere durch Filtration, vom wäßrig-basischen Anteil des Reaktionsgemisches abtrennt, gewünschtenfalls das abgetrennte mineralische Material wäscht und den Amin-Restanteil mittels einer stärkeren Base, insbesondere mittels wäßrigem Alkalihydroxid austreibt. Die Behandlung des primär anfallenden mineralischen Materials mit beschränkter Quellfähigkeit und seinem Restanteil an gebundenen organischen Aminbasen erfolgt dabei vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Temperaturbereich um 100°C, insbesondere im Temperaturbereich von etwa 60 bis 150°C. Dabei wird in einer bevorzugten Ausführungsform bei Normaldruck oder gar bei eher leicht verringerten Drucken gearbeitet, um das Abtreiben der organischen Aminverbindungen zu fördern. Ihre Abtrennung kann auf destillativem Wege erfolgen, wobei in einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens das Abziehen dieser Aminreste mit der Trocknung des jetzt ausgebildeten quellfähigen Schichtsilikats verbunden wird. Aber auch das Ausdämpfen mit überhitztem Wasserdampf kann eine wirkungsvolle Maßnahme im Sinne der abschließenden Reinigung und Ausbildung des gewünschten Quellvermögens sein. Auch hier wird bevorzugt Alkalihydroxid, insbesondere wäßriges NaOH vorher und/oder gleichzeitig in das Schichtsilikat-Produkt eingetragen. Zur Einstellung der voll ausgebildeten Quellfähigkeit des Produkts werden im allgemeinen Alkalihydroxid-Mengen benötigt, die wenigstens etwa dem Ionenaustauschvermögen des jeweiligen Schichtsilikats entsprechen. Mengemäßig handelt es sich dabei um sehr geringe Beträge. So entsprechen etwa 1–1,3 mMol NaOH pro g Schichtsilikat der zum Aminaustausch an Hectoriten benötigten stöchiometrischen Menge. Erfindungsgemäß ist es dementsprechend bevorzugt, daß Alkalihydroxid zum Abtreiben des Amins etwa in diesem Mengenbereich einzusetzen, wobei das Arbeiten mit der 2-3fachen Menge des stöchiometrisch benötigten Betrages bevorzugt sein kann.

Durch die intermediäre Bildung eines primären mineralischen Reaktionsproduktes der geforderten Art, jedoch nur beschränkter Quellfähigkeit, können beträchtliche Vereinfachungen in der Reingewinnung definierter hoch quellfähiger Materialien erhalten werden. Das primäre Reaktionsprodukt kann von seinen mitgebildeten begleitenden Reaktionsprodukten — beispielsweise also Natriumchlorid und/oder Natriumcarbonat — befreit werden, ohne daß praktische Schwierigkeiten bei

der Wäsche des angefallenen primären Reaktionsproduktes zu bewältigen sind. Die sehr beschränkten Anteile der abtreibbaren Aminverbindungen, die im primären Reaktionsprodukt festgehalten werden und dessen Quellfähigkeit in diesem Stadium einschränken, können dann in einem sekundären Aufarbeitungsschritt in der geschilderten Weise leicht vom mineralischen Material abgetrieben und damit abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere Bedeutung für die Herstellung von synthetischen quellfähigen Schichtsilikaten, wie sie in der EP-A 2 60 538 beschrieben sind und dementsprechend gekennzeichnet sind durch die nachfolgende allgemeine Formel (I)



in der bedeuten

M = Na<sup>+</sup> und/oder Li<sup>+</sup> bei einem Na/Li-Verhältnis gleich oder größer 1

A = F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> und/oder 1/2 O<sup>2-</sup> sowie

a, b, c und n Zahlen sind gemäß

a = 0,1 bis 0,6

b = 0 bis 0,3

c = 1,2 bis 1,7

n = 0 bis 3,0.

Im Ansatz für die Hydrothermalsynthese werden in der zuvor geschilderten bevorzugten Ausführungsform die Magnesium, Aluminium und Silicium enthaltenden Reaktanten als oxidische und/oder hydroxidische Reaktionskomponenten eingebracht. Gleiches gilt für Natrium und gegebenenfalls Lithium, soweit hier nicht das Fluoridion eingeführt werden muß. In an sich bekannter Weise können gemischte Verbindungen, wie Natriumsilikat und/oder Natriumaluminat, in den Reaktionsansatz gegeben werden. Wesentlich ist für die Erfindung in dieser bevorzugten Ausführungsform, daß auf die Mitverwendung störender Mengen von Fremdbestandteilen verzichtet wird, wie sie beispielsweise beim Einsatz von Magnesiumsalzen — etwa von der Art des Magnesiumsulfats oder des Magnesiumchlorids — in die Reaktionsmischung eingetragen werden und damit die nachfolgende Abtrennung und Reinigung des Reaktionsrohproduktes belasten.

Nach Abschluß der hydrothermalen Reaktionsphase und Abtreiben der Restanteile der basischen Aminverbindungen können die gebildeten quellfähigen Schichtsilikate durch einfaches Trocknen von restlichem Wasser befreit werden. Diese Trocknung kann bei Normaldruck und/oder bei verringertem Druck durchgeführt werden und durch Einsatz erhöhter Temperaturen beschleunigt werden. Die über die Dampfphase abgetriebenen Anteile des Reaktionsansatzes können gegebenenfalls kondensiert und ganz oder teilweise in Kreislaufführung für weitere Reaktionsansätze eingesetzt werden. Die Trocknung des Produktes und/oder das Abtreiben der freien flüchtigen Base kann beispielsweise bei Temperaturen bis zu 300°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 50 von etwa 250°C erfolgen, wobei dem Temperaturbereich von etwa 80 bis 180°C besondere Bedeutung zukommen kann.

Wie bereits angegeben, können mit dieser Trocknungsstufe im erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur das Wasser, sondern insbesondere auch die Reste der zur Reaktionssteuerung eingesetzten flüchtigen basischen Verbindung abgetrieben werden. Dieser Verfahrensschritt kann einstufig oder mehrstufig im Sinne ei-

nes gemeinsamen Abtreibens von Wasser und flüchtiger Base oder einer stufenweise Abtrennung dieser flüchtigen Reaktionshilfsmittel erfolgen.

Es hat sich allerdings in einigen Fällen als zweckmäßig erwiesen, das gebildete Reaktionsprodukt in dieser abschließenden Trocknungsstufe doch noch einmal einer zeitlich begrenzten thermischen Behandlung zu unterwerfen. Die zuvor angegebenen Temperaturbereiche sind Maßzahlen für geeignete Arbeitsbedingungen. Besonders zweckmäßig kann es sein, eine solche abschließende Temperaturbehandlung — unter gleichzeitiger Austreibung restlicher Anteile von Wasser und/oder flüchtiger Base — im Temperaturbereich von etwa 100 bis 150°C durchzuführen.

Der Zeitraum für eine solche abschließende Trocknung und/oder Temperaturbehandlung ergibt sich primär aus dem benötigten Zeitraum für das Abtreiben der flüchtigen Bestandteile. Im allgemeinen wird dieser Zeitraum 1 bis 2 Stunden nicht überschreiten. Die Temperaturbehandlung kann dabei im Bereich von einigen Minuten bis etwa 45 Minuten liegen.

Das anfallende feste Reaktionsprodukt wird zweckmäßigerweise zu einem feinen Pulver zermahlen. Hierfür sind alle geeigneten Mahlvorrichtungen, beispielsweise Zahnscheibenmühlen, geeignet.

Zur Durchführung der Grundreaktion unter den Bedingungen der hydrothermalen Synthese im einzelnen gelten die umfangreichen Angaben des referierten Standes der Technik. So kann in der bevorzugten Ausführungsform als magnesiumhaltige Verbindung Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid eingesetzt werden, als siliciumhaltige Verbindung kann insbesondere amorphe Kieselsäure, beispielsweise Fällungskieselsäure, Diatomeenerde, anteilig aber auch Wasserglas mit der Maßgabe eingesetzt werden, daß der damit zugleich eingetragene Gehalt an Natriumhydroxid den stöchiometrisch gewünschten Anteil nicht oder nicht wesentlich überschreitet. Als aluminiumhaltige Verbindung kann Aluminiumhydroxid, sogenanntes Aluminiumfeuchthydrat oder Aluminatlauge unter Berücksichtigung der zuvor zum Wasserglas gegebenen Einschränkung eingesetzt werden. Eine geeignete lithiumhaltige Verbindung ist beispielsweise Lithiumhydroxid. Sollen Fluoridionen in das Reaktionsprodukt eingetragen werden, so eignen sich insbesondere entsprechende Anteile von Natrium- und/oder Lithiumfluorid.

Die jeweils einzusetzende Menge der abtreibbaren Amin-Base kann in einem verhältnismäßig weiten Bereich liegen und — bezogen auf das im Reaktionsansatz vorgelegte Magnesiumoxid — beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Mol der Base pro Mol Magnesiumoxid liegen. Es wird dabei in der Regel bevorzugt sein, die Menge dieser basischen Komponente möglichst einzuschränken, so daß bevorzugte Zugabemengen der Base zum Reaktionsansatz für die hydrothermale Umsetzung im Bereich von etwa 0,2 bis 2 Mol der Amin-Base pro Mol Magnesiumoxid des Reaktionsansatzes liegen.

Für die Wahl der Verfahrensparameter der hydrothermalen Reaktion gelten ebenfalls die Angaben des Standes der Technik. Die Reaktion wird dementsprechend insbesondere unter dem Eigendruck des Reaktionsgemisches bei Verfahrenstemperatur durchgeführt. Als Verfahrenstemperaturen sind insbesondere die Bereiche von etwa 150 bis 300°C, zweckmäßigerweise von etwa 200 bis 270°C zu nennen. Die Reaktionszeit liegt im Bereich 1 bis 100 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 1 und 20 Stunden. Üblicherweise ist die Reaktion nach etwa 2 bis 8 Stunden so weit fortgeschritten, daß

die Aufarbeitung im Sinne der erfindungsgemäßen Trocknungsbehandlung vorgenommen werden kann.

Die Feststoffgehalte während der hydrothermalen Reaktionsphase liegen im üblichen Bereich. So kann beispielsweise der Feststoffgehalt bis zu etwa 40% (Masseanteile) im wäßrig/basischen Reaktionsgemisch angehoben werden. Bevorzugt wird allerdings bei niedrigeren Feststoffgehalten gearbeitet, der im Bereich bis etwa 15% (Masseanteile) und insbesondere unterhalb etwa 10% (Masseanteile) liegt. Im einzelnen vgl. hierzu die Angaben des zitierten druckschriftlichen Standes der Technik, beispielsweise in Karl-Heinz Bergk et al. a. a. O. Auch in der abschließenden wäßrig-thermischen Behandlung zum Austreiben der Amin-Reste unter Ausbildung der hoch quellfähigen Beschaffenheit der Mineralphase werden entsprechende Mischungsverhältnisse bevorzugt.

Die Erfindung betrifft in weiteren Ausgestaltungen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten quellfähigen Smectit-Tone sowie deren Einsatz insbesondere im Rahmen von wasserbasierten Bohrspülsystemen, wie sie im einzelnen in der EP-A 2 60 538 beschrieben sind.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Zur Durchführung der hydrothermalen Synthese in einem Reaktionsautoklaven werden die im nachfolgenden angegebenen Reaktanten zusammengegeben:

41,1 g MgO, 98%ig  
3,9 g LiOH, 98%ig  
77,5 g Wasserglas 37/14 (Firma HENKEL)  
73,8 g Fällungskieselsäure FK 320 (Firma DEGUS-SA)  
204,4 g Triethylamin, 99%ig  
2104,0 g destilliertes Wasser

Das Reaktantengemisch dieses Ansatzes entspricht den nachfolgenden Mol-Verhältnissen:

1 MgO : 1,5 SiO<sub>2</sub> : 0,08 Li<sub>2</sub>O : 0,1 Na<sub>2</sub>O : 2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N : 120 H<sub>2</sub>O

Im einzelnen wird dabei wie folgt gearbeitet:

Magnesiumoxid wurde in ca. 1700 g Wasser am Pendraulikrührer aufgeschlemmt, Lithiumhydroxid darin gelöst und dazu die Mischung aus Wasserglas, ca. 400 g Wasser und Fällungskieselsäure gegeben. Die Suspension wird nach 5minütigem Nachrühren in den Autoklaven gegeben, in den nach dem Verschließen das Amin zugefügt wurde.

Kristallisationsbedingungen: 4 Stunden bei 250°C.

Die abgekühlte Suspension wird in eine Mehrzahl von Teilbeträgen unterteilt. Eine erste Teilmenge wird ohne Zusatz von Natronlauge im Umlufttrocknungsschrank bei 120°C eingetrocknet und vermahlen. In weiteren Ansätzen werden der jeweiligen Suspensionsprobe Natronlaugen in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Die jeweilige Mischung wird 2 Minuten intensiv verrührt und dann im Umlufttrocknungsschrank bei 120°C eingetrocknet und vermahlen.

Die Röntgenbeugungsanalyse des primär angefallenen Reaktionsproduktes zeigt gut ausgeprägte kristalline Beschaffenheit. Von den einzelnen aufgetrockneten und vermahlenen Materialproben werden 2,5%ige Sus-

pensionen in destilliertem Wasser hergestellt. Deren Viskosität wird nach 24 Stunden bestimmt. Die Viskositätswerte der einzelnen Proben sind nachfolgend zusammengestellt.

mMol NaOH/g Schichtsilikat	Viskosität der 2,5%igen Suspension
0	0,2 Pas (stark abgesetzt)
0,28	0 Pas (stark abgesetzt)
0,56	0 Pas (stark abgesetzt)
1,12	2,0 Pas (etwas abgesetzt)
2,24	6,7 Pas (leicht abgesetzt)

Die Tabelle zeigt, daß die Ausbildung der Quellfähigkeit bei der Nachbehandlung mit etwa 1 mMol NaOH/g Schichtsilikat deutlich einsetzt und unter den angegebenen Versuchsbedingungen beim Einsatz der doppelten Menge NaOH mit 6,7 Pas ein qualitativ und quantitativ hochwertiges Ergebnis erreicht. Diese beiden zuletzt definierten Zahlenwerte für die Zusatzmenge der Natronlauge entsprechen etwa dem 1-2fachen der stöchiometrischen Menge der Ionenaustauschkapazität des gebildeten Schichtsilikats.

##### Beispiel 2

Der nachfolgende Reaktionsansatz wird im Druckbehälter bei 22 bar und 193°C für 6 Stunden der hydrothermalen Umsetzung unterworfen:

92,7 g Wasserglas 37/40 (Firma HENKEL)  
88,3 g Fällungskieselsäure FK 320 (Firma DEGUS-SA)  
2516,6 g VE-Wasser  
244,7 g Triethylamin, 99%ig  
8,6 g LiOH, 56%ig  
49,2 g MgO, tech.

Die angefallene Feststoffsuspension läßt sich am Seitzfilter vergleichsweise wirkungsvoll filtrieren. Im einzelnen gelten hier die nachfolgenden Angaben:

Druck: 1 bar  
Filterpapier: Grauband, 7,4 Mikron  
Filtrationszeit: die ersten 5 Min. 380 ml, dann ca. 20 ml in 25 Min.  
Auswagefilterkuchen: 350 g  
Auswagefiltrat: 352 g

Die Umwandlung des hochkristallinen Primärproduktes durch Behandlung mit NaOH im Sinne der Angaben des Beispiels 1 führt zu einem hochquellfähigen synthetischen Schichtsilikat.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quellfähigen Schichtsilikaten vom Smectit-Typ durch hydrothermale Druckbehandlung von Gemischen und/oder Copräzipitaten der Schichtsilikatbildenden Komponenten in Gegenwart eines Überschusses an Wasser und freier Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man in die hydrothermale Reaktionsstufe eine Reaktionsmischung einbringt, deren Basenüberschuß wenigstens anteilsweise durch abtreibbare organische Aminverbindungen ausgebildet ist,

daß man die gebildete mineralische Feststoffphase vom wäßrig-basischen Anteil des Reaktionsgemisches befreit und gewünschtenfalls Restanteile der organischen Aminverbindungen aus der Feststoffphase austreibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre, sekundäre und/oder insbesondere tertiäre Amine mit vorzugsweise bis zu 15 C-Atomen im Molekül, insbesondere mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül, als abtreibbare Aminverbindungen einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine primär gebildete mineralische Feststoffphase begrenzter Quellfähigkeit durch Phasentrennung, insbesondere Filtration, vom wäßrig-basischen Anteil des Reaktionsgemisches abtrennt, gewünschtenfalls wäscht und den Amin-Restanteil mittels einer nicht-flüchtigen, vorzugsweise stärkeren Base, insbesondere Alkalihydroxid, austreibt, wobei der Einsatz von Natriumhydroxid bevorzugt ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den verbliebenen Restanteil der organischen Base durch Behandlung der wäßrig/mineralischen Aufschlämmung bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise unter Mitverwendung von wäßrigem Natriumhydroxid, z. B. im Temperaturbereich von etwa 60 bis 150°C austreibt und vorzugsweise destillativ vom mineralischen Feststoff abtrennt, wobei die Menge der nicht-flüchtigen Base bevorzugt wenigstens etwa dem stöchiometrischen Ionenaustauschvermögen des gebildeten Schichtsilikats entspricht.

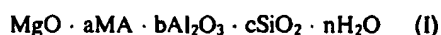
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abziehen der Amin-Restanteile mit der Trocknung des quellfähigen Schichtsilikats verbindet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wenigstens überwiegend oxidische und/oder hydroxidische Reaktanten enthaltende Reaktionsmischung, die von nicht-flüchtigen Fremdbestandteilen im wesentlichen frei ist, in die hydrothermale Umsetzung einbringt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Vorliegen im wesentlichen flüchtiger Beikomponenten im Reaktionsrohgemisch wenigstens auf eine intensive Wäsche des Reaktionsrohproduktes verzichtet.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schichtsilikate durch Trocknung — vorzugsweise bei Normaldruck und/oder verringerten Drucken — von Wasser und/oder basischen Komponenten oder deren verbliebenen Restmengen befreit und gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung ein feinpulvriges Festprodukt gewinnt, wobei Trocknungstemperaturen bis etwa 300°C, vorzugsweise solche im Bereich von 50 bis 250°C bevorzugt sein können.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man synthetische quellfähige Schichtsilikate der nachfolgenden allgemeinen Formel (I) herstellt



in der bedeuten

M = Na<sup>+</sup> und/oder Li<sup>+</sup> bei einem Na/Li-Verhält-

nis gleich oder größer 1

A = F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> und/oder 1/2 O<sup>2-</sup> sowie

a, b, c und n Zahlen sind gemäß

a = 0,1 bis 0,6

b = 0 bis 0,3

c = 1,2 bis 1,7

n = 0 bis 3,0.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrothermale Umsetzung beim Eigendruck des Reaktionssystems unter Umsetzungsbedingungen durchführt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrothermale Umsetzung bei Temperaturen von etwa 150 bis 300°C, vorzugsweise von etwa 200 bis 270°C bei Reaktionszeiten zwischen 1 und 20 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden durchführt.

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die flüchtigen Basen in Mengen von 0,1 bis 5 Mol, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 2 Mol — bezogen jeweils pro Mol Magnesiumoxid des Reaktionsansatzes — einsetzt.

~~AD4~~ AD4

**VEREINFACHTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUELLFAEHIGEN  
SCHICHTSILIKATEN (II) VEREINFACHTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG  
VON QUELLFAEHIGEN SCHICHTSILIKATEN (II)**

**Patent number:** DE4015857

**Publication date:** 1991-11-21

**Inventor:** LIESENFELD BRITTA [DE]; DOLHAINE HANS DR [DE];  
MUELLER HEINZ [DE]; HEROLD CLAUS-PETER DR  
[DE]; TAPAVICZA STEPHAN VON DR [DE]; WUEST  
WILLI DR [DE]; WOLLMANN JOSEF [DE]

**Applicant:** HENKEL KGAA [DE]

**Classification:**


- international: C01B33/20; C01B33/24; C01B33/26

- european: C01B33/40; C01B33/40B

**Application number:** DE19904015857 19900517

**Priority number(s):** DE19904015857 19900517

**Also published as:**

 WO9117953 (A1)

**Abstract of DE4015857**

The description relates to a simplified process for making expandable stratified silicates of the smectite type by the hydrothermal pressure treatment of mixtures and/or co-precipitates of the stratified silicate forming components in the presence of excess water and free bases. The novel process is distinguished in that a reaction mixture is placed in the hydrothermal reaction stage, the excess bases of which are made up at least partly of volatile organic amine compounds, the mineral solid phase formed is freed of the aqueous-basic part of the reaction mixture and, if necessary, residual parts of the organic amine compounds are evaporated out of the solid phase. The organic amine compounds are preferably primary, secondary and/or especially tertiary amines with a limited carbon content. It is also preferable to operate with at least preponderantly oxidic and/or hydroxidic reactants so that the reaction mixture is substantially free of non-volatile foreign components.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide